# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

07-215746

(43)Date of publication of application: 15.08.1995

(51)Int.CI.

C04B 24/02 C04B 24/26 C04B 24/32 C08G 65/32 C08L 67/06 C08L 71/02 // C04B103:30

(21)Application number: 06-201498

(71)Applicant: NIPPON OIL & FATS CO LTD

(22)Date of filing:

03.08.1994

(72)Inventor: HARA TADASHI

KINOSHITA SEIGO HONDA SUSUMU

(30)Priority

Priority number: 05339747

Priority date: 06.12.1993

Priority country: JP

## (54) ADDITIVE FOR CEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an additive having a high effect to prevent slump loss and high water reducing property with which the amt. of air can be controlled when the additive is added and kneaded with cement by compounding a polyoxyalkylene deriv. into a copolymer of a specified polyoxyalkylene deriv.

 $z = \frac{\lceil O(A^{\dagger}O)_{k}X\rceil_{\ell}}{\lceil O(A^{\dagger}O)_{k}H\rceil_{k}}$   $\lceil O(A^{\dagger}O)_{k}R\rceil_{k}$ 

CONSTITUTION: This additive for cement contains an effective component obtd. by compounding 0.01–5 pts.wt. of polyoxyalkylene deriv. (B) expressed by formula II into 100 pts.wt. of copolymer (A) or its free acid type or basic copolymer of polyoxyalkylene deriv.(i) expressed by formula I and maleic acid anhydride (ii). In formula, Z is a residue of a compd. having 2 to 8 OH groups from which OH is removed, A1O, A2O, A3O are oxyalkylene groups having 2–18 carbon number, X is an unsatd. hydrocarbon group having 2–5 carbon number, R is a hydrocarbon group having 1–40 carbon number, (a),

(b), (c) are integers 1 to 150, (m) is 1 or 2, (p) is 1 to 7,

YO(R10), (C2H10), (R20), H

П

m+n+p=2 to 8,  $n/(m+p)\le 1/2$ , and am+dn+ cp $\ge 1$ , Y is a hydrocarbon having 2-22 carbon number, R1O, R2O are oxypropylene groups, (d), (f) are 0, 1 to 50, (e) is 1 to 20, and both of (d) and (f) are not 0.

**LEGAL STATUS** 

[Date of request for examination]

30.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

# (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平7-215746

(43)公開日 平成7年(1995)8月15日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>		酸別記号	庁内整理番号	FΙ	技術表示箇所
C 0 4 B	24/02				
	24/26	н			
	24/32	Α			
C08G	65/32	NQH			
CO8L	67/06	MSJ		•	
			審查請求	未請求 請求項	頁の数2 FD (全7頁) 最終頁に続く
(21)出願番号		特願平6-201498		(71)出願人	000004341
					日本油脂株式会社
(22)出顧日		平成6年(1994)8月3日			東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号
				(72)発明者	原 匡
(31)優先権主	張番号	特顧平5-339747			千葉県市川市北方 3 - 23 - 28
(32)優先日		平5 (1993)12月6日		(72)発明者	木下 誠吾
(33)優先権主	張国	日本 (JP)			東京都足立区江北2-2-8-102
		•		(72)発明者	本多 進
					東京都大田区南雪谷4-7-9
				(74)代理人	弁理士 内山 充

# (54) 【発明の名称】 セメント用添加剤

## (57)【要約】

【構成】(A)(イ)一般式

【化1】

$$Z = [O(A^{1}O).X].$$
 $Z = [O(A^{2}O).H].$ 
 $[O(A^{3}O).R].$ 

(各記号は明細書に記載のとおりである)で表されるボリオキシアルキレン誘導体と(ロ)無水マレイン酸との共重合体、その遊離酸型又は塩型共重合体100重量部に対し、(B)一般式

 $YO(R^1O)_{\bullet}(C_1H_{\bullet}O)_{\bullet}(R^1O)_{\bullet}H$ 

(各記号は明細書に記載のとおりである)で表されるボリオキシアルキレン誘導体0.01~5重量部を配合したものを有効成分とするセメント用添加剤。

【効果】高い減水性と高いスランプロス防止性を有する とともに、セメント混練り時に連行される空気量の調整 が容易である。

【特許請求の範囲】 【請求項1】(A)(イ)一般式[1] 【化1】

1

(式中の Zは 2~8個の水酸基を有する化合物の水酸基 を除いた残基、A¹O、A¹O及びA¹Oはそれぞれ炭素 数2~18のオキシアルキレン基であり、それらはたが\*10

$$YO(R^{1}O)_{4}(C_{2}H_{4}O)_{6}(R^{2}O)_{7}H$$

(式中のYは炭素数8~22の炭化水素基、R1O及び R'Oはそれぞれオキシプロピレン基又はオキシブチレ ン基であり、それらはたがいに同一でも異なっていても よく、d及びfはそれぞれ0又は1~50の整数、eは 1~20の整数であるが、d及びfが共に0であること はない)で表されるポリオキシアルキレン誘導体0.0 1~5重量部を配合したものを有効成分とするセメント

炭素数12~18の飽和又は不飽和の炭化水素基である 請求項1記載のセメント用添加剤。

### 【発明の詳細な説明】

## [0001]

【産業上の利用分野】本発明は新規なセメント用添加 剤、さらに詳しくは、高い減水性と高いスランプロス防 止性を有するとともに、セメント混練り時に連行される 空気量の調整が容易なセメント用添加剤に関するもので ある。

## [0002]

【従来の技術】コンクリートやモルタルなどのセメント 配合物の添加剤として、ポリカルボン酸系、ナフタレン スルホン酸系、メラミンスルホン酸系、リグニンスルホ ン酸系などの減水剤が用いられている。近年コンクリー トには高強度の要求が高まり、コンクリート組成物中の 水の量を少なくする必要性が出てきた。上記添加剤はコ ンクリート組成物中の水の量を少なくする効果はあるも のの、経時的に起こるコンクリート組成物の流動性の低 下、いわゆるスランプロスを避けることはできないとい う欠点を有していた。そこでとの欠点を改善するため に、優れたスランプロス防止効果をもち、減水性が大き い共重合体(特開昭63-285140号公報)が開示 されたが、このものは添加時に連行される空気量が多す ぎる問題があった。一般にポリカルボン酸系減水剤で は、セメント配合物に一定の流動性(コンクリートなど においてこれをスランプ値で示す)を与える量を添加し た際、連行される空気により空気量が増えすぎるという 問題がある。空気量が多すぎるとコンクリートの圧縮強 度を低下させる原因となる。また、気泡の混入による成 形品の外観上の品質低下を招く問題が生じる。そこで、

\*いに同一でも異なっていてもよく、Xは炭素数2~5の 不飽和炭化水素基又は不飽和アシル基、R は炭素数 l ~ 40の炭化水素基、a、b及びcはそれぞれ0又は1~ 150の整数、mは1又は2、pは1~7の整数であ り、かつ $m+n+p=2\sim 8$ 、 $n/(m+p) \le 1/2$ 及 びam+bn+cp≥1の関係を満たす。) で表される ポリオキシアルキレン誘導体と(ロ)無水マレイン酸と の共重合体、その遊離酸型又は塩型共重合体100重量 部に対し、(B)一般式[2]

2

この問題を解決するために、ポリオキシアルキレンプロ ック共重合体の末端エステル化物が提案されたが(特開 昭61-111950号公報)、このものでは、高いス ランプロス防止性と連行される空気量の調整を同時に両 立させることは困難であった。

### [0003]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような 事情のもとで、高い減水性と高いスランプロス防止性を 【請求項2】(B)成分の一般式[2]において、Yが 20 有するとともに、セメント混練り時に連行される空気量 の調整が容易なセメント用添加剤を提供することを目的 としてなされたものである。

#### [0004]

[化2]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の好 ましい性質を有するセメント用添加剤を開発すべく鋭意 研究を重ねた結果、特定の共重合体と消泡効果をもつ特 定のポリオキシアルキレン誘導体とを、所定の割合で配 合したものは、セメントへの使用時に優れたスランプロ ス防止効果を発揮し、かつ減水性が大きい上、連行する 空気量の調整が可能であって、圧縮強度の高い成形品を 与えることを見い出し、この知見に基づいて本発明を完 成するに至った。すなわち、本発明は、(A)(イ)ー 般式[1]

 $Z = [O(A^{1}O),X]_{m}$   $[O(A^{2}O),H]_{m}$   $[O(A^{3}O),R]_{m}$ 

(式中の2は2~8個の水酸基を有する化合物の水酸基 40 を除いた残基、A¹O、A¹O及びA¹Oはそれぞれ炭素 数2~18のオキシアルキレン基であり、それらはたが いに同一でも異なっていてもよく、Xは炭素数2~5の 不飽和炭化水素基又は不飽和アシル基、Rは炭素数1~ 40の炭化水素基、a、b及びcはそれぞれ0又は1~ 150の整数、mは1又は2、pは1~7の整数であ り、かつ $m+n+p=2\sim 8$ 、 $n/(m+p) \le 1/2$ 及 びam+bn+cp≥lの関係を満たす。) で表される ボリオキシアルキレン誘導体と(ロ)無水マレイン酸と の共重合体、その遊離酸型又は塩型共重合体100重量 50 部に対し、(B) 一般式[2]

... [1]

... [2]

(式中のYは炭素数8~22の炭化水素基、R1O及び R'Oはそれぞれオキシプロピレン基又はオキシブチレ ン基であり、それらはたがいに同一でも異なっていても よく、d及びfはそれぞれ0又は1~50の整数、eは 1~20の整数であるが、d及びfが共に0であること はない)で表されるポリオキシアルキレン誘導体0.0 1~5重量部を配合したものを有効成分とするセメント 用添加剤を提供するものである。

セメント用添加剤における(A)成分の原料として用い られる(イ)成分のポリオキシアルキレン誘導体は、一 般式[1]

【化3】 /[O(A'O).X]<sub>m</sub> -[O(A<sup>2</sup>O)<sub>b</sub>H],

の構造を有するものである。上記一般式[1]におい て、乙は2~8個の水酸基を有する化合物の水酸基を除 20 いた残基である。該2~8個の水酸基を有する化合物と しては、例えばカテコール、レゾルシン、ヒドロキノ ン、フロログルシンなどの多価フェノール:エチレング リコール、プロピレングリコール、プチレングリコー ル、ドデシレングリコール、オクタデシレングリコー ル、ネオペンチルグリコール、スチレングリコール、グ リセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、トリメチロ ールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5ーペン タントリオール、エリスリトール、ペンタエリスリトー ル、ジペンタエリスリトール、ソルビトール、ソルビタ 30 ン、ソルバイド、ソルビトールーグリセリン縮合物、ア ドニトール、アラビトール、キシリトール、マンニトー ルなどの多価アルコール;キシロース、アラビノース、 リボース、ラムノース、グルコース、フルクトース、ガ ラクトース、マンノース、ソルボース、セロビオース、 マルトース、イソマルトース、トレハロース、シュウク ロース、ラフィノース、ゲンチアノース、メレジトース などの糖類;さらにそれらの部分エーテル化物や部分エ ステル化物などが挙げられる。

【0006】また、A'O、A'O及びA'Oはそれぞれ 炭素数2~18のオキシアルキレン基であり、例えばオ キシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン 基、オキシテトラメチレン基、オキシスチレン基、オキ シドデシレン基、オキシテトラデシレン基、オキシヘキ サデシレン基、オキシオクタデシレン基などが挙げられ るが、特に共重合反応性の良さから炭素数2~4のオキ シアルキレン基が好ましい。該A1O、A1O及びA1O はたがいに同一であってもよいし、異なっていてもよ い。Xは炭素数2~5の不飽和炭化水素基又は不飽和ア シル基であり、例えばビニル基、アリル基、メタリル

基、4-ペンテニル基、3-メチル-3-ブテニル基、 アクリル基、メタクリル基など挙げられる。このXの炭 素数は重合性と関係があり、炭素数が5より多くなると 重合性が乏しくなるので、炭素数2~5が適当である。 さらに、Rは炭素数1~40の炭化水素基であり、例え ばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 ブチル基、イソブチル基、第三ブチル基、アミル基、イ ソアミル基、ヘキシル基、ヘプチル基、2-エチルヘキ 【0005】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の 10 シル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル 基、ドデシル基、イソトリデシル基、テトラデシル基、 ヘキサデシル基、イソヘキサデシル基、オクタデシル 基、イソオクタデシル基、オレイル基、オクチルドデシ ル基、ドコシル基、デシルテトラデシル基、ベンジル 基、クレジル基、ブチルフェニル基、ジブチルフェニル 基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、ドデシル フェニル基、ジオクチルフェニル基、ジノニルフェニル 基、ナフチル基、スチレン化フェニル基などが挙げられ

> 【0007】前記一般式[1]において、a、b及びc はそれぞれ0又は1~150の整数であり、150より 大きいと粘度が高くなり製造が困難となる。mは1又は 2で、mが1の場合は直線的な共重合体ができ、2より 大きいと架橋した共重合体を形成しゲルが生成しやすく なる。また、pは $1\sim7$ の整数であり、nはm+n+p= 2~8及びn/(m+p)≤1/2の関係を満たす整数 であり、0、1又は2である。nが2より大きいと重合 反応中に酸とのエステルが生成しやすく、生成したエス テルの一部の中には共重合体同士で架橋した構造をとっ たものがあり、その結果ゲルが生成しやすくなる。さら C、am+bn+cpは1以上でなければならず、特に1~300が好ましい。am+bn+cpが300を超 えると粘度が高くなり製造が困難となる。A¹O、A¹O 及びA'Oで示されるオキシアルキレン基の炭素数と全 体の付加モル数とRで示される炭化水素基との組合せに より、一般式[1]で表されるポリオキシアルキレン誘 導体は親水性にも疎水性にもすることができる。添加剤 として、親水性、疎水性どちらでも有効であるが、スラ ンプロス防止効果に着目した場合、ある程度水に溶ける 共重合体の方が効果が大きい。したがって、A¹O、A¹ O及びA<sup>3</sup>Oがオキシエチレン基単独の場合や他のオキ シアルキレン基との混合物でオキシエチレン基が25モ ル%以上の場合に親水性となり好適である。本発明にお いては、(A)成分として、前記(イ)成分のポリオキ シアルキレン誘導体と(ロ)成分の無水マレイン酸との 共重合体、その遊離酸型又は塩型共重合体が用いられ る。ことで遊離酸型共重合体とは、共重合体中の無水マ レイン酸単位が遊離のマレイン酸単位に置換されたもの を意味し、また、塩型共重合体とは該マレイン酸単位が 50 塩を形成したものを意味する。したがって、該遊離酸型

共重合体は、前記(イ)成分のポリオキシアルキレン誘 導体と無水マレイン酸とを共重合させたのち、加水分解 して製造してもよいし、該ポリオキシアルキレン誘導体 とマレイン酸とを共重合させて製造してもよい。また、 塩型共重合体は、前記のようにして得られた遊離酸型共 重合体を塩にすることにより製造してもよいし、該ポリ オキシアルキレン誘導体とマレイン酸塩とを共重合させ て製造してもよい。

【0008】該塩型共重合体の塩としては、例えばリチ ウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩などのアルカリ金属 10 塩;マグネシウム塩、カルシウム塩などのアルカリ土類 金属塩;アンモニウム塩やさらに、有機アミン塩があ る。有機アミン塩としては、メチルアミン塩、エチルア ミン塩、プロピルアミン塩、ヘキシルアミン塩、オクチ ルアミン塩、2-エチルヘキシルアミン塩、デシルアミ ン塩、ドデシルアミン塩、イソトリデシルアミン塩、テ トラデシルアミン塩、ヘキサデシルアミン塩、イソヘキ サデシルアミン塩、オクタデシルアミン塩、イソオクタ デシルアミン塩、オクチルドデシルアミン塩、ドコシル アミン塩、デシルテトラデシルアミン塩、ジメチルアミ 20 比率はモル比で、通常1:0.5ないし1:2.0である ン塩、トリメチルアミン塩などの脂肪族アミン;エチレ ンジアミン塩、テトラメチレンジアミン塩、ドデシルー プロピレンジアミン塩、テトラデシループロピレンアミ ン塩、ジエチレントリアミン塩、トリエチレンテトラミ\*

YO(R10), (C, H, O), (R10), H

で表されるポリオキシアルキレン誘導体が用いられる。 上記一般式[2]において、Yは炭素数8~22の炭化 水素基であり、例えば2-エチルヘキシル基、オクチル 基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、 サデシル基、イソヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オ クタデシル基、イソオクタデシル基、ノナデシル基、エ イコシル基、オレイル基、オクチルドデシル基、ベヘニ ル基、ベンジル基、クレジル基、ブチルフェニル基、ジ ブチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニ ル基、ドデシルフェニル基などの飽和炭化水素基、不飽 和炭化水素基、芳香族基、置換芳香族基などが挙げられ る。この炭化水素基の炭化水素数が8未満では界面吸着 力が弱くなり、十分な消泡効果が得られないし、22を 超えると疎水性が大きくなりすぎて消泡性が悪くなる。 特に好ましい炭化水素基は炭素数が12~18の飽和又 は不飽和のものである。また、R1O及びR1Oはそれぞ れオキシプロピレン基又はオキシブチレン基であり、そ れらはたがいに同一でも異なっていてもよい。さらに、 d及びfはそれぞれ0又は1~50の整数、eは1~2 0の整数であり、かつd及びfが共に0であることはな い。この条件が満たされない場合、疎水性と親水性との バランスが悪くなり、消泡性の劣るものとなる。例えば d及びfが50を超えると疎水性が大きくなりすぎ、ま たeが20を超えると親水性が大きくなりすぎ、いずれ 50 添加剤、あるいは防錆剤、凝結促進剤、凝結遅延剤など

6 \*ン塩、テトラエチレンペンタミン塩、ペンタエチレンへ キサミン塩などの脂肪族ポリアミン塩;モノエタノール アミン塩、ジエタノールアミン塩、トリエタノールアミ ン塩、モノイソプロパノールアミン塩、ジイソプロパノ ールアミン塩、トリイソプロパノールアミン塩などのア ルカノールアミン塩さらにこれらのアルキレンオキシド 付加物の塩;シクロヘキシルアミン塩などの脂環式炭化 水素アミン塩、アニリン塩などの芳香族のモノアミン塩 などが挙げられる。これらのうち特にアルカリ金属塩、 アンモニウム塩及びアルカノールアミン塩が好ましい。 (A) 成分の共重合体は、例えば(イ) 一般式[1]で 示されるポリオキシアルキレン誘導体と(ロ)無水マレ イン酸又はマレイン酸又はマレイン酸塩とを過酸化物系 開始剤あるいはアゾ系開始剤を用いて共重合させること により容易に得ることができる。その際、スチレン、α オレフィン、酢酸ビニルなどの他の共重合可能な成分 を混合して共重合させてもよい。また、(イ)一般式

[1]で示されるポリオキシアルキレン誘導体と(ロ) の無水マレイン酸又はマレイン酸又はマレイン酸塩との が、より好ましくは1:0.9ないし1:1.2である。 【0009】本発明のセメント用添加剤においては、

# (B) 成分として一般式[2]

#### ... [2]

の場合も消泡性が低下する。

【0010】 この(B) 成分のポリオキシアルキレン誘 導体の製造方法については特に制限はないが、例えば水 酸基含有化合物にブチレンオキシドやプロピレンオキシ トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキ 30 ドを付加させたのち、エチレンオキシドを付加させ、そ の後プチレンオキシドやプロピレンオキシドをプロック 状に付加させることによって製造することができる。 本発明のセメント用添加剤においては、前記(A)成分 の共重合体100重量部に対し、(B)成分のポリオキ シアルキレン誘導体を0.01~5重量部の割合で配合 することが必要である。この量が0.01重量部未満で は消泡効果が十分に発揮されないし、5重量部を超えて も著しい消泡効果の向上がみられない。

> 本発明のセメント用添加剤は、通常セメントに対して 0.01~3重量%、好ましくは0.04~1重量%の割 合で添加される。この添加量が0.01重量%未満では 本発明の効果であるスランプロス防止性及び減水性が改 善されず、連行空気量を調整することができないし、3 重量%を超えると本発明の効果は発揮されるが、凝結遅 延など、作業性が悪くなるので好ましくない。本発明の セメント用添加剤は、その性能を損なわない範囲におい て、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物塩、メラミ ンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物塩、ポリアクリル 酸ナトリウムなどのポリカルボン酸系化合物などの他の

\*砂

を併用してもよい。

[0011]

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明 するが、本発明はこれらの例によってなんら限定される ものではない。

7

### 実施例1~16

第1表に示す(A)成分の共重合体と、第2表に示す (B) 成分のポリオキシアルキレン誘導体とを、第3表 に示す割合で混合し、セメント用添加剤を調製した。と 配合組成、試験条件を次に示す。

配合組成

水

166 kg/m<sup>3</sup>

セメント

 $450 \text{ kg/m}^3$ 

\*

681 kg/m3

8

砕石  $1032 \,\mathrm{kg/m}$ 

添加剤

第4表に示す種類と量

細骨材率

水/セメント比

36.9% 39.9%

上記の各成分を強制練りミキサーにとり、2分間練り混 ぜたのち取り出し、スランプ及び空気量を測定した。そ の後、さらに可傾式ミキサーに移し、毎分2回転で混合

し、30分後、60分後、90分後のスランプ値及び空 の添加剤を用いてコンクリートによる試験を実施した。 10 気量を測定した。また凝結時間、圧縮強度についても測

定を行い、これらの結果を第4表に示した。

[0012]

【表1】

(A) 成分 共重合体名 ポ					
共重合体名			マレイン	酸誘導体	
	ミリオキシアルキレン誘導体	(モル)	(モル)	種類 3)	重量平均分子量
A C	$CH_2 = CHCH_2O(C_2H_4O)_{11}CH_3$	(1.0)	1.0	MAn	18,000
B C	$CH_2 = CHCH_2O(C_2H_4O)_{58}CH_8$	(1.0)	1.0	MAn	20.000
C C	$CH_2 = CHCH_2O(C_2H_4O)_{110}CH_3$	(1.0)	1.0	MAn	30.000
D C	$CH_2 = CHCH_2O\{(C_8H_8O)_{15}(C_2H_4O)_{15}\}C_4H_9$ 1)	(1.0)	1.0	MAn	24.000
E C	$CH_2 = CHCH_2O\{(C_2H_4O)_{40}(C_4H_8O)_{10}\}C_4H_9$ 1) 2)	(1.0)	1.0	MAn	22,000
F C	$CH_2 = CHCH_2O(C_3H_6O)_5(C_2H_4O)_{30}CH_5$	(1.0)	1.0	MAn	23,000
G C	$CH_2 = CCH_3CH_2O(C_2H_4O)_{11}CH_3$	(1.0)	1.0	MA	14.000
H C	$CH_2 = CHCH_2O(C_3H_4O)_{11}CH_8$	(1.0)	1.0	MANa	13.000
C	$CH_2 = CHCH_2OCHCH_2O(C_3H_6O)_5(C_2H_4O)_5CH_3$	(1.0)	1.0	MAn	11,000
1	O(C3H6O)6(C2H4O)6H				
	$CH_2 = CHCH_2O(C_3H_4O)_{10}C_6H_4C_9H_{19}$	(0.9)	1.0	MAn	16.000
C	$CH_2 = CCH_8COO(C_2H_4O)_6CH_8$	(0.1)	1.0		
C	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub>	(1.0)	1.0	MAA	15.000
К	[CHO(C:H.O), H]2				Į
	[¢HO(C2H4O)10CH3]2				
	ĊH₂O(C₂H₄O)₁₀CH₃			·	
C	CH2=CCH3CH2CH2O(C2H4O)16CH3	(0.5)	1.0	MAn	16.000
L C	$CH_2 = CHCH_2OCH_2CHCH_2OC_{12}H_{26}$	(0.5)	1.0		
	Ó(C₁H₄O)₁CH₃				

【0013】[注]

1) ( } 内はランダム状付加体であることを示す。

2) C, H, Oはオキシブチレン基を示す。

3) マレイン酸誘導体 MAn:無水マレイン酸 ※MA:マレイン酸

MANa:マレイン酸ナトリウム

MAA:マレイン酸アンモニウム

40 [0014]

【表2】 ж

第2表

化合物名	(B) 成分ポリオキシアルキレン誘導体
M	C18H35O(C8H6O)48(C2H4O)8H
P	C18H35O(C4H8O)20(C2H4O)5H
. Q	C18H35O(C4H8O)12(C2H4O)12(C4H8O)12H
S	C <sub>17</sub> H <sub>45</sub> COO(C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O) <sub>15</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>14</sub> (C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O) <sub>15</sub> H
Т	C12H25O(C3H8O)88(C2H4O)12H
U	C12H25O(C3H6O)15(C2H4O)12(C3H6O)15H

[0015]

# \* \*【表3】

第3表

	(A)成分	(B)成分	(A)成分に対する(B)成分 の添加量 (wt%)
実施例1	Α	M	0.1
実施例2	В	P	0.3
実施例3	С	Q	0.05
実施例4	С	S	0.5
実施例 5	С	S	1.0
実施例6	С	S	2. 0
実施例7	С	Т	0.1
実施例8	D	Q	0.08
実施例9	E	Т	0.1
実施例10	F	U	0.01
実施例11	G	М	0.1
実施例12	H	M	0. 1
実施例13	I	Q	0.01
実施例14	J	U	1.0
実施例15	K	U	0. 5
実施例16	L	U	0. 2

【0016】比較例1~5

次に示す化合物を比較例として、実施例1~16と同様

の試験を行った。その結果を第4表に示す。

比較例1 第1表に示す共重合体B

比較例2 第1表に示す共重合体C

比較例3 第1表にデす共重合体D

※比較例4 第1表に示す共重合体Cに第2表に示すSを 6重量%加えたもの

比較例5 ポリアクリル酸系のものに消泡剤を加えたも

の

[0017]

\* 【表4】

20 4	1表-	添加量	スランブ (cm)				空気量(%)			
		(対セメントwt%)	混練直後	30分後	60分後	90分後	混練直後	30分後	60分後	90分後
	1	0.22	18.0	17.0	16.5	16.0	3.0	3.2	3.2	3.2
	2	0.24	18.5	18.0	18.0	17.0	3.0	2.9	2.9	3.0
	3	0.28	17.5	18.5	19.5	18.5	3.9	3. 7	3.7	3.6
実	4	0.32	18.0	19.0	20.0	19.0	3.0	2. 9	2.8	2.9
施	5	0.31	18.0	20.0	20.5	19.5	2.5	2.7	2.6	2.6
例	6	0.33	18.5	19.0	19.5	19.0	2. 1	2. 2	2.3	2.2
	7	0.33	18.5	19.0	19.5	19.0	3.4	3. 2	3.2	3.3
	8	0.36	18.5	18.0	17.5	16.0	3.6	3.5	3.4	3.2
	9	0.34	18.0	18.0	17.5	16.5	3.0	3. 2	3.3	3.3
	10	0.28	175	175	170	165	47	4 8	4.6	4.7

	3	0.28	17.5	18.5	19.5	18.5	3.9	3.7	3.7	3.6
実	4	0.32	18.0	19.0	20.0	19.0	3.0	2. 9	2.8	2.9
施	5	0.31	18.0	20.0	20.5	19.5	2.5	2.7	2.6	2.6
例	6	0.33	18.5	19.0	19.5	19.0	2. 1	2. 2	2.3	2.2
1 1	7	0.33	18.5	19.0	19.5	19.0	3.4	3.2	3.2	3.3
	8	0.36	18.5	18.0	17.5	16.0	3.6	3.5	3.4	3.2
1	9	0.34	18.0	18.0	17.5	16.5	3.0	3. 2	3.3	3.3
	10	0.28	17.5	17.5	17.0	16.5	4.7	4.8	4.6	4.7
	11	0.23	18.0	17.5	16.5	15.5	3. 1	3. 3	3. 2	3. 1
	12	0.26	18.0	17.5	16.0	15.5	3. 2	3. 1	3. 2	3.0
	13	D. 34	17.5	15.5	13.5	13.0	4.8	4.7	4.6	4.8
1	14	0.33	18.5	16.5	15.0	13.5	2. 7	2.7	2.6	2.6
	15	0.29	18.0	18.0	17.5	17.0	2.9	2.8	2. 9	2.9
	16	0.23	18.0	17.5	17.0	16.5	3.0	3.1	3.0	3.0
比	1	0.24	18.0	17.5	17.5	16.5	6.7	6.5	6.4	6.2
较	2	0.28	18.0	19.5	20.0	19.0	6.4	6.1	6.3	6.2
例	3	0.36	18.5	18.0	17.0	16.5	6.2	6.0	5.8	5.7
	4	0.33	18.5	18.5	19.5	18.5	2. 0	2. 2	2.3	2.2

12

第4表-2

		凝結時間(	時間一分)	圧縮強度(kgf/cm²)			
		始発	終結	3日	7日	28⊟	
	1	7-00	8-45	463	628	779	
	2	6-10	8-00	469	643	800	
	3	5-30	7-20	459	638	780	
実	4	5-30	7-20	470	645	788	
施	5	5-25	7-15	475	648	790	
例	6	5-25	7-20	451	619	767	
	7	5-30	7-25	466	640	772	
	8	6-15	8-05	459	628	769	
	9	5-55	7-40	455	620	763	
	10	6-00	7-45	450	615	758	
	11	7-05	8-50	471	636	771	
	12	7-25	9-10	443	602	715	
	13	9-30	11-20	431	597	710	
	14	7-10	9-00	440	609	731	
	15	5-45	7-30	463	630	770	
	16	6-35	8-25	462	625	785	
比	1	6-15	8-00	435	599	732	
較	2	5-30	7-25	428	599	732	
<b>E</b> 91	3	6-25	7-15	426	582	722	
	4	5-25	7-25	447	622	736	

【0019】以上の結果から、実施例2~8と比較例1 ~3の比較により、本発明の添加剤を加えたものは、空 気量が少なくなっており、また圧縮強度が大きくなって いる。したがって、本発明品は空気量を少なく最適に調 整することができ、かつ、従来のポリカルボン系の共重 合体のもつ高いスランプロス防止効果及び高い減水性を 維持できる優れた添加剤であることが分かる。また消泡 効果のあるポリオキシアルキレン誘導体の量を共重合体 に対し5重量%より多く添加した比較例4と本発明の実 施例5を比較すると、すべての試験項目について同程度 40 き、空気量の調整が容易で、かつ高いスランプロス防止 の値であるが、著しい消泡効果は得られていないことが米

\*分かる。さらに、本発明品は比較例5で使用したポリア クリル酸系の共重合体よりもスランプロス防止を長く維 持できることが分かる。

[0020]

【発明の効果】本発明のセメント用添加剤は特定のポリ オキシアルキレン誘導体と無水マレイン酸との共重合 体、その遊離酸型又は塩型共重合体と特定の消泡効果を もつポリオキシアルキレン誘導体とを有効成分として配 合したものであって、セメントに添加し混練りしたと 効果及び髙い減水性を有している。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> C 0 8 L 71/02 // C 0 4 B 103:30 識別記号 庁内整理番号 FΙ

技術表示箇所